### Modifier for fuel battery, has heat exchanger that cools carbon monoxide reduction unit and exchanges heat with raw material circulation pipeline

Patent number:

DE19961482

**Publication date:** 

2000-08-10

Inventor:

KUWABA KOICHI (JP)

Applicant:

AISIN SEIKI (JP)

Classification:

- international:

- european:

C01B3/32; C01B3/38; C01B3/48; C01B3/58; H01M8/06; H01M8/10; C01B3/00; H01M8/06;

H01M8/10; (IPC1-7): C01B3/00; H01M8/06 C01B3/32B; C01B3/38; C01B3/48; C01B3/58;

H01M8/06B2C

Application number: DE19991061482 19991220
Priority number(s): JP19980363252 19981221

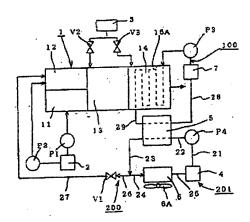
Also published as:

D US6632409 (B1)
DP2000185901 (A)

Report a data error here

#### Abstract of DE19961482

Storage tanks (4) are provided in the circulation pipeline (201) for storing water, hydrocarbon fuel or a mixture of both from which branch pipelines (26,27) are provided for raw material supply which is force fed for modification to a carbon monoxide reduction unit (14) through an evaporation portion (12) and modification portion (13). The carbon monoxide reduction unit is cooled by heat exchanger (5). The evaporator evaporates the hydrocarbon fuel and raw material to be modified and feeds to modification portion and carbon monoxide reduction portion. The carbon monoxide reduction unit is cooled by a heat exchanger with coolant circulation pipeline (28), that exchanges heat with raw material circulation pipeline. Alternately, a supplementary raw material supply is provided with circulation pipeline attached to the heat exchanger.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

# © Offenlegungsschrift© DE 199 61 482 A 1

(5) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C 01 B 3/00** H 01 M 8/06



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

② Aktenzeichen: 199 61 482.2
 ② Anmeldetag: 20. 12. 1999
 ③ Offenlegungstag: 10. 8. 2000

① Erfinder:

Kuwaba, Koichi, Nagoya, Aichi, JP

#### (30) Unionspriorität:

P 10-363252

21. 12. 1998 JI

(71) Anmelder:

Aisin Seiki K.K., Kariya, Aichi, JP

(74) Vertreter:

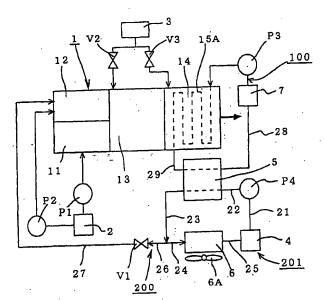
199 61 482

Tiedtke, Bühling, Kinne & Partner, 80336 München

#### Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- (A) Reformer, insbesondere für Brennstoffzellensysteme
- Ein Reformer enthält einen Verdampfungsabschnitt (12) zum Verdampfen eines Rohmaterials, einen Reformierabschnitt (13) zur Erzeugung eines reformierten Gases, dessen Hauptelement Wasserstoff ist, aus dem Rohmaterial, einen CO-Reduktionsabschnitt (14) zum Reduzieren von in dem reformierten enthaltenem CO, einen Umlaufkanalabschnitt (200) mit einem Speicher (4) zum Speichern des Rohmaterials, eine Einspeiseeinrichtung (P4) zum Einspeisen des Rohmaterials unter Druck und eine Kühleinrichtung (100) zum Kühlen des CO-Reduktionsabschnitts (14) sowie eine Zufuhreinrichtung (200) zum Zuführen des Rohmaterials zu dem Verdampfungsabschnitt (12), wobei die Zufuhreinrichtung einen Kanal (26), der sich von dem Umlaufkanalabschnitt (201) abzweigt und mit dem Verdampfungsabschnitt (12) verbunden ist, und eine in dem Kanal (26) vorgesehene Durchflusssteuereinrichtung (V1) enthält.



Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen Reformer, der mit einem Brennstoffzellensystem in Beziehung steht.

Im allgemeinen wird in Brennstoffzellensystemen an einem Brennstoffzellenstapel unter Anwendung eines Brennstoffgases und eines Oxidiermittelgases elektrische Energie erzeugt. Das Brennstoffgas wird von einem Reformer zugespeist, in welchem ein Brennstoff aus der Kohlenwasserstoff-Familie in das Brennstoffgas reformiert wird, dessen Hauptkomponente Wasserstoff ist. Aufgrund der Tatsache, dass ein solches Brennstoffgas 0,3–2% CO enthält, verursacht eine Zuführung des Brennstoffgases als solches zu den Brennstoffzellenstapel eine Vergiftung eines Elektrodenkatalysators, wodurch die Leistung des Brennstoffzellensystems beträchtlich verringert wird.

Um einen solchen Nachteil zu vermeiden, schlägt die Japanische Patentoffenlegungsschrift Nr. Hei. 8-100 184, 1996 ohne Prüfung veröffentlicht, ein Kohlenstoffmonoxid- 20 Abzugssystem vor.

In diesem Kohlenstoffmonoxid-Abzugssystem wird zunächst ein zu reformierendes Rohmaterial zur Kühlung des Kohlenstoffmonoxid-Abzugsystems verwendet und anschließend reformiert, um die CO-Konzentration in einem 25 wasserstoffreichen Brennstoffgas unter 100 ppm zu reduzieren.

Wenn allerdings eine Belastung des Brennstoffzellensystems ansteigt, steigt auch die Durchflussmenge des Rohmaterials an, was eine abrupte Abkühlung des Kohlenmonoxid-Abzugsystems verursacht, wodurch dessen Temperatur ins Ungleichgewicht gerät. Aufgrund der Tatsache, dass der Betrieb eines Reformers auf der Temperatur des Kohlenstoffmonoxid-Abzugsystems basiert, kann ein solcher Ungleichgewichtszustand einen unerwarteten Betrieb des Reformers verursachen.

Daher besteht eine grundsätzliche Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, einen Reformer zu schaffen, der frei von dem vorangegangenen Nachteil ist.

Um die obige Aufgabe zu lösen, verschafft die vorliegende Erfindung einen Reformer für insbesondere Brennstoffzellensysteme, mit:

einem Verdampfungsabschnitt zum Verdampfen von Brennstoff aus der Wasserstoff-Familie und Wasser als Rohmaterialien;

einem Reformierabschnitt zum Erzeugen eines reformierten Gases, dessen Hauptelement Wasserstoff ist, aus den Rohmaterialien;

einem CO-Reduktionsabschnitt zum Reduzieren von CO, das in dem reformierten Gas enthalten ist;

einem Umlaufkanalabschnitt, der eine Speichereinrichtung zum Speichern von Brennstoff aus der Wasserstoff-Familie, Wasser oder eines Gemisches aus dem Brennstoff aus der Wasserstoff-Familie und Wasser, eine Einspeiseeinrichtung zum Einspeisen von einem der Rohmaterialien unter Druck, und eine Kühleinrichtung zum Abkühlen des CO-Reduktionsabschnitts aufweist; und

einer Zufuhreinrichtung zum Zuführen der Rohmaterialien zu dem Verdampfungsabschnitt, wobei die Zufuhreinrichtung einen Kanal, der von dem Umlaufkanalabschnitt abgebeweigt ist und mit dem Verdampfungsabschnitt verbunden ist, und eine Durchflusssteuereinrichtung enthält, die in dem Kanal vorgesehen ist.

Diese und andere Merkmale sowie Vorteile der vorliegenden Erfindung werden anhand der folgenden ausführlichen 65 Beschreibung in Verbindung mit der beigefügten Zeichnung, die einen Teil dieser Ursprungsoffenbarung bildet, leichter verständlich. Es zeigen:

2

Fig. 1 ein schematisches Diagramm eines Reformiersystems, das einen Reformer gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung enthält;

Fig. 2 ein schematisches Diagramm eines Reformiersystems, das einen Reformer gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung enthält;

Fig. 3 ein schematisches Diagramm eines Reformiersystems, das einen Reformer gemäß einem dritten Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung enthält; und

Fig. 4 ein schematisches Diagramm eines Reformiersystems, das einen Reformer gemäß einem vierten Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung enthält.

#### (Erstes Ausführungsbeispiel)

Mit Bezug auf Fig. 1 ist ein schematisches Diagramm eines Reformiersystems veranschaulicht, das einen Reformer 1 gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung enthält.

Das Reformiersystem enthält zusätzlich zu dem Reformer 1, einen Methanolbehälter 2, einen Luftkompressor 3, einen Kühlumlaufkanalabschnitt 100 und einen Wasserzufuhrabschnitt 200. Der Reformer 1 besteht aus einem Verbrennungsabschnitt 11, einem Reformierabschnitt 12, einem Verdampfungsabschnitt 13 und einem CO-Reduktionsabschnitt 14.

Der Methanolbehälter 2 ist eine Einrichtung zum Speichern einer Menge an Methanol, welches eines der Rohmaterialien eines Brennstoffgases ist. Der Methanolbehälter 2 ist über Pumpen P2 und P3 jeweils mit dem Verbrennungsabschnitt 11 und dem Verdampfungsabschnitt 13 des Reformers 1 verbunden. Der Luftkompressor 3 ist über Durchflusssteuerventile V2 und V3 jeweils mit dem Reformierabschnitt 13 und dem CO-Reduktionsabschnitt 14 des Reformers 1 verbunden

Der CO-Reduktionsabschnitt 14 des Reformers 1 ist entworfen, um CO zu reduzieren, das in einem reformierten Gas enthalten ist, das unter Anwendung eines (nicht gezeigten) Katalysators in dem Reformierabschnitt 13 erzeugt wird, und hat einen Einbau-Kühlmittelleitungskanal 15A zum Steuern einer Temperatur des Katalysators. Der CO-Reduktionsabschnitt 14 des Reformers 1 ist mit einem (nicht gezeigten) Brennstoffzellenstapel verbunden, der chemische Energie mit Hilfe einer elektrochemischen Reaktion zwischen Wasserstoff im reformierten Gas und Sauerstoff im Oxidiermittelgas in elektrische Energie umwandelt.

Der Kühlmittelumlaufkanalabschnitt 100 ist vorgesehen zur Kühlung des CO-Reduktionsabschnittes 14 durch Umlauf von Öl als ein Kühlmittel. Der Kühlmittelumlaufkanalabschnitt 100 enthält einen Reservoirbehälter 7, eine Pumpe P3 und einen Wärmetauscher 5. Der Reservoirbehälter 7, der eine als Kühlmittel dienende Ölmenge speichert, ist über die Pumpe P3 mit dem Kühlmittelleitungskanal 15A des CO-Reduktionsabschnittes 14 verbunden.

Der Kühlmittelleitungskanal 15A des CO-Reduktionsabschnitt 14 ist über einen Kühlmittelkanal 29 mit dem Wärmetauscher 5 verbunden. Der Wärmetauscher 5 ist über einen Kühlmittelkanal 28 auch mit dem Reservoirbehälter 7 verbunden. Es ist anzumerken, dass anstelle von Öl andere Substanzen als Kühlmittel verwendbar sind, die dieselbe Funktion oder Wirkung wie Öl haben.

Der Wasserzufuhrabschnitt 200, der eine Menge an Wasser als eines der Rohmaterialien des Brennstoffgases zu dem Verdampfungsabschnitt 12 speist, besteht aus einem Wasserbehälter 4, einer Pumpe P4, dem Wärmetauscher 5, einem Strahler 6 und einem Durchflusssteuerventil V1. Die Pumpe P4 druckbeaufschlagt das Wasser.

Der Wasserbehälter 9 ist mit der Pumpe P4 und dem

Strahler 6 über jeweils einen Kanal 21 und einen Kanal 25 verbunden. Die Pumpe P4 ist über einen Kanal 22 mit dem Wärmetauscher 5 verbunden. Der Wärmetauscher 5 ist über Kanäle 23 und 24 mit dem Strahler 6 verbunden. Der Wasserbehälter 4, die Pumpe P4, der Strahler 6 bilden einschließlich der Kanäle 21 bis 25 einen Wasserumlaufkanalabschnitt 201 aus.

Der Wärmetauscher 5 ist zwischen dem Kühlmittelumlaufkanalabschnitt 100 und dem Wasserumlaufkanalabschnitt 201 zum Kühlen des Kühlmittels gesetzt, das durch 10 den Wasserumlaufkanalabschnitt 201 geht.

Der Wärmetauscher 5 ist auch mit dem als Durchflussratensteuereinrichtung vorgesehenen Durchflusssteuerventil V1 verbunden, und zwar über die Kanäle 23 und 26. D. h., dass sich der Kanal 24 in den Kanal 24 und einen Kanal 26 15 gabelt. Das Durchflusssteuerventil V1 ist über einen Kanal 27 mit dem Verdampfungsabschnitt 12 verbunden.

Nach dem Start des Reformiersystems wird die Pumpe P1 eingeschaltet, was eine Zufuhr von Methanol von dem Methanolbehälter 2 zu dem Verbrennungsabschnitt 11 verur- 20 sacht, wodurch das resultierende Methanol verbrannt wird. Gleichermaßen führt die Pumpe P2 ausgehend von dem Methanolbehälter 2 Methanol zu dem Verdampfungsabschnitt 12 und führt die Pumpe P4 Wasser ausgehend von dem Wasserbehälter 4 über den Wärmetauscher 5 und das Durch- 25 flusssteuerventil V1 zu dem Verdampfungsabschnitt 12.

Das zu dem Verdampfungsabschnitt 12 geführte Wasser und Methanol werden durch eine am Verbrennungsabschnitt 11 erzeugte Hitze verdampft und zu dem Reformierabschnitt 13 geführt. Das resultierende Wasser und Methanol wird 30 über das Durchflusssteuerventil V2 mit der von dem Luftkompressor 3 zugeführten Luft gemischt, wobei das resultierende Gemisch durch den Katalysator in ein auf Wasserstoff basierendes reformiertes Gas reformiert wird, das 0,3-2% CO enthält. Um das CO möglichst klein zu reduzie- 35 ren, wird das reformierte Gas zu dem CO-Reduktionsabschnitt 14 geführt, zu dem Luft ausgehend von dem Luftkompressor 3 über das Durchflusssteuerventil V3 geführt wird, um mit der reformierten Luft gemischt zu werden.

Eine Reduzierung des CO wird unter Anwendung des 40 CO-Reduktionskatalysators bewerkstelligt, der das CO in ausgewählter Weise oxidiert. Um eine effektive Oxidierreaktion herzustellen, ist es wichtig, den CO-Reduktionskatalysator bei einer Temperatur von 110-200°C zu halten. Die Temperatur variiert mit den CO-Reduktionskatalysator.

Die Temperatur des CO-Reduktionskatalysator gleicht im wesentlichen der Umgebungstemperatur, solange das Reformiersystem außer Betrieb verbleibt, wobei diese jedoch ansteigt, wenn das reformierte Gas zugeführt wird, und zwar aufgrund der Tatsache, dass die CO-Reduktionsreaktion von 50 stoff-Familie oder ein Gemisch davon mit Wasser denkbar. einer Wärmeerzeugung begleitet wird. Ein schneller Temperaturanstieg des CO-Reduktionskatalysators bis auf einen optimalen Wert kann bewerkstelligt werden, indem eine Wärmekapazität gesenkt wird, die sich aus einer Verringerung der Ölmenge ergibt, die durch den Kühlmittelumlauf- 55 nes Reformiersystems veranschaulicht, das einen Reformer kanalabschnitt 100 geht.

Der CO-Reduktionskatalysator wird abgekühlt, wenn der Kühlmittelleitungskanal 15A des CO-Reduktionsabschnitts 14 unter Betätigung der Pumpe von dem Reservoirbehälter 7 mit Öl versorgt wird. Das von dem Kühlmittelleitungska- 60 nal 15A ausgelassene Öl wird über den Kanal 29, dem Wärmetauscher 5 und den Kanal 28 zu dem Reservoirbehälter 7 rückgeführt.

Das Öl wird, während es durch den Wärmetauscher 5 geht, durch das von dem Wasserbehälter 4 zu dem Verdamp- 65 fungsabschnitt 12 gespeiste Wasser gekühlt. Das resultierende Wasser oder das auf eine Temperatur erwärmte Wasser wird als ein vorgewärmtes Wasser zu dem Verdamp-

fungsabschnitt 12 gespeist. Somit ist weniger Energie erforderlich, um Wasser und Methanol an dem Verdampfungsabschnitt 14 zu verdampfen. Mit anderen Worten kann die Temperatur des Verbrennungsabschnitts 11 verringert werden, wodurch eine zu dem Verbrennungsabschnitt 11 geführte Methanolmenge eingespart wird.

Die Pumpe P4 führt eine Wassermenge zu dem Wärmetauscher 5, die größer ist als die zu dem Verdampfungsabschnitt 12 gespeiste Wassermenge. Dieses Wasser wird über die Kanäle 23 und 24, den Strahler 6 und den Kanal 25 zu dem Wasserbehälter 4 rückgeführt. Wenn die Temperatur dieser Wassermenge den Sollwert stark übersteigt, wird ein Gebläse 6A des Strahlers eingeschaltet, was eine forcierte Kühlung des Wassers verursacht.

Die Pumpe P3 wird festgelegt, um das Öl mit einer festgelegten Rate von 10 Liter/Minute zu verdrängen, während die Pumpe P4 festgelegt wird, um das Wasser bei einer festgelegten Rate von 5 Liter/Minute zu verdrängen. Das Gebläse 6A ist entworfen, um eingeschaltet und ausgeschaltet zu werden, und zwar unmittelbar dann, wenn die Temperatur des Wassers in dem Wasserbehälter 4 jeweils nicht kleiner als 56°C und nicht größer als 54°C wird.

Eine solche Betriebsweise bringt es mit sich, dass die Temperatur des in dem Reservoirbehälter 7 gespeicherten Öles innerhalb eines Bereiches von 90 bis 100°C gehalten wird. Von der Wassermenge von 5 Liter/Minute wird lediglich die zum Reformieren erforderliche Menge unter Steuerung des Durchflusssteuerventils V1 dem Verdampfungsabschnitt 12 zugespeist. Aufgrund der Tatsache, dass das Wasser an dem Wärmetauscher 5 vorgewärmt wird, kann die in dem Verbrennungsabschnitt 11 zu verbrennende Methanolmenge reduziert werden. Dieses Vorwärmen wird unter Anwendung der Wärme bewerkstelligt, die an dem CO-Reduktionsabschnitt 14 erzeugt wird, der die Wärmeeffizienz er-

In der vorangegangenen Betriebsweise kühlt die festgelegte Olmenge bei stabiler Temperatur den CO-Reduktionsabschnitt 14, selbst wenn - zusätzlich zu dem Fall, dass die Belastung kontinuierlich ist – die Belastung variiert, wobei die Temperatur des Katalysators in dem CO-Reduktionsabschnitt 14 innerhalb eines Bereiches von 110 bis 190°C unabhängig von dem Betriebszustand gehalten werden kann, wodurch das CO in dem reformierten Gas auf nicht mehr als 10 PPM in stabiler Weise reduziert wird. Das resultierende 45 reformierte Gas wird in stabiler Weise unabhängig von einer Belastungsschwankung zu dem Brennstoffzellenstapel gespeist.

Anstelle von Wasser als Rohmaterial für das reformierte Gas ist auch ein anderer Brennstoff aus der Kohlenwasser-

#### (Zweites Ausführungsbeispiel)

Mit Bezug auf Fig. 2 ist ein schematisches Diagramm ei-1 gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung enthält.

Das Reformiersystem enthält einen Reformer 1, einen Methanolbehälter 2, einen Luftkompressor 3, einen Wasserzufuhrabschnitt 300 und einen Methanolzufuhrabschnitt 400. Der Methanolbehälter 2 ist über eine Pumpe P1 mit einem Verbrennungsabschnitt 11 des Reformers 1 verbunden.

Der Wasserzufuhrabschnitt 300, der als eine Hauptrohmaterialzufuhreinrichtung dient, besteht aus einem Wasserbehälter 7A, einer Pumpe PS, einem Wärmetauscher 5A und einem Durchflusssteuerventil V4. Der Wasserbehälter 7A ist eine Einrichtung zum Speichern einer Menge an Wasser, welches eines der zu reformierenden Rohmaterialien ist.

Das Wasser wirkt auch als Kühlmittel zum Kühlen eines CO-Reduktionsabschnitts 14 des Reformers 1.

In dem CO-Reduktionsabschnitt 14 des Reformers 1 ist ein Kanal 15B vorgesehen, der über die Pumpe PS mit dem Wasserbehälter 7A verbunden ist. Der Kanal 15B ist über Kanäle 34 und 35 auch mit dem Wärmetauscher 5A verbunden. Der Wärmetauscher 5A ist über den Kanal 37 mit dem Wasserbehälter 7A verbunden. Der Wasserbehälter 7A, die Pumpe PS, der Kanal 15B und der Wärmetauscher 5A bilden einen Umlaufkanalabschnitt 301 aus.

Der Kanal 35B ist über den Kanal 34 und einen Kanal 36 mit dem Durchflusssteuerventil V4 verbunden. Der Kanal 34 wird in die Kanäle 34 und 35 gegabelt. Das Durchflusssteuerventil V4 ist über einen Kanal 38 mit einem Verdampfungsabschnitt 12 des Reformers 1 verbunden. Der Kanal 15 15B ist eine Einrichtung zum Kühlen des Umlaufkanalabschnitts 301 des Wasserzufuhrabschnitts 300.

Der Methanolzufuhrabschnitt 400, der als eine Sekundärreformierrohmaterialzufuhreinrichtung wirkt, besteht aus einem Methanolbehälter 4A, einer Pumpe P4, dem Wärme- 20 tauscher 5A, einem Strahler 6 mit einem Gebläse 6A und einem Durchflusssteuerventil V1. Der Methanolbehälter 4A speichert eine Menge an Methanol. Die Pumpe P4 führt das Methanol unter Druck zu.

Der Methanolbehälter 4A ist über Kanäle 21 und 25 jeweils mit der Pumpe P4 und dem Strahler 6 verbunden. Die Pumpe P4 ist über einen Kanal 22 mit dem Wärmetauscher 5A verbunden. Der Wärmetauscher 5A ist über Kanäle 23 und 24 mit dem Strahler 6 verbunden. Der Methanolbehälter 4A, die Pumpe P4, der Wärmetauscher 5A, der Strahler 6 30 bilden einschließlich der Kanäle 21 bis 25 einen Wasserumlaufkanalabschnitt 401 aus.

Der Wärmetauscher 5A ist zwischen den Kühlmittelumlaufkanalabschnitt 301 und dem Wasserumlaufkanalabschnitt 901 zum Kühlen des Wasserumlaufkanalabschnitts 35

Der Wärmetauscher 5A ist über den Kanal 23 und einen Kanal 26 auch mit dem Durchflusssteuerventil V1 verbunden. Das Durchflusssteuerventil V1 ist über einen Kanal 27 mit einem Verdampfungsabschnitt 12 des Reformers 1 ver- 40 bunden.

Nach dem Start des Reformiersystems wird unter Betätigung der Pumpe P1 Methanol von dem Methanolbehälter 2 zu dem Verbrennungsabschnitt des Reformers 1 gespeist und an dem Verbrennungsabschnitt 11 verbrannt. Anschlie- 45 Bend wird das Methanol über den Wärmetauscher 5A und das Durchflusssteuerventil V1 unter Betätigung der Pumpe P4 ausgehend von dem Methanolbehälter 4A zu dem Verdampfungsabschnitt des Reformers gespeist. Gleicherma-Ben speist die Pumpe PS das Wasser unter Druck ausgehend 50 von dem Wasserbehälter 7 über den Kanal 15B und das Durchflusssteuerventil V4 zu dem Verdampfungsabschnitt 12 des Reformers.

Das zu dem Verdampfungsabschnitt 12 des Reformers gespeiste Wasser und Methanol werden, wie im ersten Ausfüh- 55 rungsbeispiel, verdampft, am Reformierabschnitt 13 reformiert und zu dem CO-Reduktionsabschnitt 14 geführt. Aufgrund der Tatsache, dass die CO-Reduktionsreaktion an dem CO-Reduktionsabschnitt 14 wärmeerzeugend ist, ist es sehr wichtig, den CO-Reduktionskatalysator bis auf eine Tempe- 60 ratur zu kühlen, die für eine solche Reaktion geeignet ist.

Das in dem Wasserbehälter 7A gespeicherte Wasser wird zu dem Kanal 15B in dem CO-Reduktionsabschnitt 14 geführt, und zwar unter Betätigung der Pumpe PS, wobei das den CO-Reduktionskatalysator abkühlt. Das von dem Kanal 15B abfließende Wasser wird über die Kanäle 34 und 36, dem Durchflusssteuerventil V4 und dem Kanal 38 zu dem 6

Verdampfungsabschnitt 12 gespeist. Überschusswasser, das nicht zu dem Verdampfungsabschnitt 12 geführt wird, wird über den Wärmetauscher 5a und den Kanal 37 zu dem Wasserbehälter 7A rückgeführt.

Das zu dem Wasserbehälter 7A rückgeführte Wasser wird am Wärmetauscher 5A mit Hilfe von Methanol gekühlt, das von dem Methanolbehälter 4A zu dem Verdampfungsabschnitt 12 geführt wird. Das Methanol tritt in einem vorgewärmten Zustand in den Verdampfungsabschnitt ein. Somit wird weniger Energie benötigt, um Wasser und Methanol am Verdampfungsabschnitt 12 zu verdampfen. Mit anderen Worten kann die Temperatur des Verbrennungsabschnitts 11 verringert werden, was die zu dem Verbrennungsabschnitt 11 zuzuführende Menge an Methanol einspart.

Die zu dem Wärmetauscher 5A gespeiste Methanolmenge ist größer als die zu dem Verdampfungsabschnitt 12 gespeiste Methanolmenge, wobei das resultierende Überschussmethanol über Kanäle 23 und 24, den Strahler 6 und den Kanal 25 zu dem Methanolbehälter 4A rückgeführt wird. Sofern sich die Temperatur des Methanols während der Rückführbewegung übermäßig erhöht, wird das Gebläse 6A zur forcierten Kühlung des Methanols eingeschaltet.

Die Pumpe P5 verdrängt das Wasser bei einer festgelegten Rate von 10 Liter/Minute, während die Pumpe P4 das Methanol mit einer festgelegten Rate von 5 Liter/Minute verdrängt. Das Gebläse 6A wird ein- und ausgeschaltet, wenn die Temperatur in dem Methanolbehälter 4A jeweils nicht kleiner als 46°C und nicht größer als 44°C wird.

Eine solche Steuerung bringt es mit sich, dass die Temperatur des Wassers in dem Wasserbehälter 4A innerhalb eines Bereiches von 70 bis 80°C gehalten wird. Von den 10 Liter/ Minute wird die zum Reformieren erforderliche Wassermenge durch Steuerung · am Durchflusssteuerventil V4 zu dem Verdampfungsabschnitt 12 zugeführt. Von den 5 Liter/ Minute wird die zum Reformieren erforderliche Methanolmenge durch Steuerung am Durchflusssteuerventil V4 zu dem Verdampfungsabschnitt 12 geführt. Das Vorwärmen von Wasser an dem CO-Reduktionsabschnitt 14 und das Vorwärmen von Methanol an dem Wärmetauscher 5A reduziert die Menge des am Verbrennungsabschnitt 11 zu verbrennenden Methanols. Aufgrund der Tatsache, dass jedes Vorwärmen unter Anwendung der am CO-Reduktionsabschnitt 14 erzeugten Wärme bewerkstelligt wird, ist die Wärmeeffizienz des Systems effektiv.

In der vorangegangenen Betriebsweise kühlt die festgelegte Wassermenge den CO-Reduktionsabschnitt 14 bei stabiler Temperatur, selbst wenn - zusätzlich zu dem Fall, dass die Belastung kontinuierlich ist - die Belastung variiert, wobei die Temperatur des Katalysators in dem CO-Reduktionsabschnitt 14 - unabhängig von dem Betriebszustand - innerhalb eines Bereiches von 110 bis 190°C gehalten werden kann, wodurch das CO in dem reformierten Gas in stabiler Weise auf nicht mehr als 10 ppm reduziert wird. Das resultierende reformierte Gas wird in stabiler Weise zu dem Brennstoffzellenstapel gespeist, und zwar abhängig von einer Belastungsvariation.

Anstelle des Wassers und des Methanols, die die Primärund Sekundärrohmaterialien des reformierten Gases sind, sind jeweils Brennstoff aus der Wasserstoff-Familie sowie Wasser verfügbar.

#### (Drittes Ausführungsbeispiel)

Mit Bezug auf Fig. 3 ist ein schematisches Diagramm eiresultierende Wasser vorgewärmt wird und es gleichzeitig 65 nes Reformiersystems veranschaulicht, das einen Reformer 1 gemäß einem dritten Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung enthält.

Das Reformiersystem enthält den Reformer 1, einen Me-

8

thanolbehälter 2, einen Luftkompressor 3 und einen Wasserzufuhrabschnitt 500.

Der Wasserzufuhrabschnitt 500, der als eine Einrichtung zum Zuführen von zu reformierenden Rohmaterial wirkt, enthält einen Wasserbehälter 7B, eine Pumpe P6, einen Strahler 30 mit einem Gebläse 30A und ein Durchflusssteuerventil V5. Der Wasserbehälter 7B ist eine Einrichtung zum Speichern einer Menge von Wasser, das eines der zu reformierenden Rohmaterialien ist. Dieses Wasser wirkt als ein Kühlmittel, das verwendet wird, um eine Temperatur ei- 10 Familie und Wasser verfügbar. nes CO-Reduktionsabschnitts 14 des Reformers 1 zu steu-

In dem CO-Reduktionsabschnitt 14 des Reformers 1 ist ein Kanal 15C vorgesehen, durch den das Wasser zum Kühlen eines (nicht gezeigten) Reformierkatalysators geleitet 15 nes Reformiersystems veranschaulicht, das einen Reformer wird. Der Wasserbehälter 7B ist mit der Pumpe P6 verbunden, und zwar über den Kanal 15C, der über Kanäle 39 und 40 auch mit dem Strahler 30 verbunden ist. Der Strahler 30 ist über einen Kanal 42 mit dem Wasserbehälter 7B verbunden. Der Wasserbehälter 7B, die Pumpe P6, der Kanal 15C 20 und der Strahler 30 bilden einen Wasserumlaufkanalab-

Der Kanal 15C ist über den Kanal 39 und einen Kanal 41 auch mit einem Durchflusssteuerventil V5 verbunden. Das Durchflusssteuerventil V5 ist über einen Kanal 43 mit einem 25 hat. Verdampfungsabschnitt 12 des Reformers 43 verbunden. Der Kanal 15C ist eine Einrichtung zum Kühlen des Wasserumlaufabschnitts des Wasserzufuhrabschnitts 500.

Wenn das Reformiersystem gestartet wird, wird das Methanol unter Betätigung der Pumpe P1 von dem Methanol- 30 behälter 2 zu einem Verbrennungsabschnitt 11 des Reformers 1 geführt und am Verbrennungsabschnitt 11 verbrannt. Das Methanol wird unter Betätigung einer Pumpe P2 von dem Methanolbehälter 2 auch zu dem Verdampfungsabschnitt 12 des Reformers 1 geführt. Gleichzeitig wird Was- 35 ser in dem Wasserbehälter 7B unter Betätigung von Pumpe P6 über den Kanal 15C und ein Durchflusssteuerventil V5, das die Durchflussrate von Wasser steuert, zu dem Verdampfungsabschnitt 12 des Reformers 1 gespeist.

Wie im ersten Ausführungsbeispiel werden das zu dem 40 Verdampfungsabschnitt 12 des Reformers 1 gespeiste Wasser und Methanol dort verdampft, an einem Reformierabschnitt 13 reformiert und zu dem CO-Reduktionsabschnitt 14 gespeist. Aufgrund der Tatsache, dass die chemische Reaktion an dem CO-Reduktionsabschnitt 14 eine wärmeer- 45 zeugende Reaktion ist, ist es sehr wichtig, die Temperatur des CO-Reduktionskatalysators auf einen zweckmäßigen Wert zu steuern.

Das in dem Wasserbehälter 7B gespeicherte Wasser wird unter Betätigung der Pumpe P6 zu dem Kanal 15C in den 50 CO-Reduktionsabschnitt 14 geleitet, was ein Vorwärmen des Wassers und gleichzeitig ein Kühlen des CO-Reduktionskatalysators verursacht. Das von dem Kanal 15C abfließende Wasser wird über den Kanal 39, den Kanal 41, das Durchflusssteuerventil V5 und den Kanal 43 zu dem Ver- 55 dampfungsabschnitt 12 des Reformers 1 geführt. Überschusswasser, das nicht zu dem Verdampfungsabschnitt 12 des Reformers 1 geführt wird, wird über den Strahler 30 und einen Kanal 42 zu dem Wasserbehälter 7B rückgeführt. Wenn die Temperatur des Überschusswassers größer als ein 60 Sollwert wird, wird das Gebläse 30A eingeschaltet, wodurch eine forcierte Kühlung des Überschusswassers hergestellt wird.

Somit wird der CO-Reduktionsabschnitt 14 des Reformers 1 mit einer festgelegten Wassermenge versorgt, selbst 65 wenn die Belastung des Systems variiert, was eine stabile Temperatursteuerung des Katalysators verursacht, welche die chemische Reaktion unabhängig vom Betriebszustand

einstellt, wodurch das reformierte Gas in stabiler Weise derart hergestellt wird, dass das CO in dem reformierten Gas auf nicht mehr als 10 ppm reduziert wird.

Das resultierende reformierte Gas wird in stabiler Weise unabhängig von der Belastungsvariation zu dem Brennstoffzellenstapel geführt.

Anstelle von Wasser sind als Rohmaterialien des reformierten Gases, Brennstoff aus der Kohlenwasserstoff-Familie oder ein Gemisch aus Brennstoff der Kohlenwasserstoff-

#### (Viertes Ausführungsbeispiel)

Mit Bezug auf Fig. 4 ist ein schematisches Diagramm ei-1 gemäß einem vierten Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung enthält.

Das Reformiersystem enthält den Reformer 1, einen Methanolbehälter 2, einen Luftkompressor 3, einen Methanolzufuhrabschnitt 600 und einen Wasserzufuhrabschnitt 700. Der Reformer 1 besteht aus einem Verbrennungsabschnitt 1, einem Verdampfungsabschnitt 12, einem Reformierabschnitt 3 und einem CO-Reduktionsabschnitt 16, der ein erstes oder Vorderteil 16A und ein zweites oder Hinterteil 16B

Der Methanolzufuhrabschnitt 600 als eine Einrichtung zum Zuführen von zu reformierenden Rohmaterial besteht aus einem Methanolbehälter 7C, der eine Methanolmenge als das zu reformierende Rohmaterial speichert, einer Pumpe P7, einem Strahler 31 mit einem Gebläse 31A und einem Durchflusssteuerventil V6. Das Methanol wirkt als ein Kühlmittel zur Kühlung des zweiten Teiles 16B des CO-Reduktionsabschnitt 16.

In dem zweiten Teil 16B des CO-Reduktionsabschnitts 16 ist ein Kanal 15E für die Temperatursteuerung des Katalysators vorgesehen, der über die Pumpe P7 mit dem Methanolbehälter 7C verbunden ist. Der Kanal 15E ist über Kanäle 44 und 45 auch mit dem Strahler 30 verbunden. Der Strahler 31 ist über einen Kanal 47 mit dem Methanolbehälter 7C verbunden. Der Methanolbehälter 7C, die Pumpe P7, der Kanal 15E und der Strahler 31 bilden einen Kühlmittelumlaufkanalabschnitt 601.

Der Kanal 15E ist über Kanäle 44 und 46 auch mit einem Durchflusssteuerventil V6 verbunden. Das Durchflusssteuerventil V6 ist über einen Kanal 52 mit dem Verdampfungsabschnitt 12 des Reformers 1 verbunden. Der Kanal 15E ist eine Einrichtung zur Kühlung des Kühlmittelumlaufkanalabschnitts 601 des Methanolzufuhrabschnitts 600.

Der Wasserzufuhrabschnitt 700, der als eine Einrichtung zur Zuführung eines weiteren Rohmaterials wirkt, besteht aus einem Wasserbehälter 7D, einer Pumpe 7D, einem Strahler 32 mit einem Gebläse 32A und einem Durchflusssteuerventil V7. Der Wasserbehälter 7D wirkt als eine Einrichtung zum Speichern einer Menge an Wasser, das eines von zu reformierenden Rohmaterialien ist. Das Wasser wirkt auch als ein Kühlmittel zum Steuern der Temperatur des ersten Teiles 16A des CO-Reduktionsabschnitts 16.

In dem ersten Teil 16A des CO-Reduktionsabschnitts 16 ist ein Kanal 15D vorgesehen, der über die Pumpe P8 mit dem Wasserbehälter 7D verbunden ist. Der Kanal 15D ist über Kanäle 48 und 49 auch mit dem Strahler 32 verbunden. Der Strahler 32 ist über einen Kanal 51 mit dem Wasserbehälter 7D verbunden. Der Wasserbehälter 7D, die Pumpe P8, der Kanal 15D und der Strahler 32 bilden einen Umlaufkanalabschnitt 701 aus.

Der Kanal 15D ist über Kanäle 48 und 50 auch mit einem Durchflusssteuerventil V7 verbunden. Das Durchflusssteuerventil V7 ist über einen Kanal 53 mit dem Verdampfungsabschnitt 12 des Reformers 1 verbunden. Der Kanal 15D ist eine Einrichtung zum Kühlen eines Kühlmittelumlaufkanalabschnitts 701 der Wasserzufuhreinrichtung 700.

Wenn das Reformiersystem angetrieben oder eingeschaltet ist, wird Methanol von dem Methanolbehälter 2 unter Betätigung der Pumpe P7 zu dem Verbrennungsabschnitt 11 des Reformers 1 geführt und dort verbrannt. Gleichzeitig speist die Pumpe P8 Wasser über den Kanal 15 und das Durchflusssteuerventil V7 zu dem Verdampfungsabschnitt 12 des Reformers, und zwar ausgehend von dem Wasserbehälter 7D. Zusätzlich speist die Pumpe P7 das Methanol von dem Methanolbehälter 7C über einen Kanal 15E und ein Durchflusssteuerventil V6 zu dem Verdampfungsabschnitt 12 des Reformers 1.

Wie im ersten Ausführungsbeispiel wird das zu dem Verdampfungsabschnitt 12 des Reformers 1 gespeiste Wasser und Methanol an dem Reformierabschnitt 13 reformiert und zu dem CO-Reduktionsabschnitt 16 gespeist. In dem CO-Reduktionsabschnitt 16 erfolgt eine CO-Reduktion durch eine wärmeerzeugende chemische Reaktion, die es insbesondere erfordert, dass ein solche Reaktion bei einer geeigneten Temperatur durch Kühlung des CO-Reduktionskatalysators erfolgen muss.

Das in dem Wasserbehälter 7D gespeicherte Wasser wird unter Betätigung der Pumpe P8 zu dem Kanal 15D in dem 25 ersten Teil 16A des CO-Reduktionsabschnitts 16 gespeist. Dort wird das Wasser vorgewärmt und kühlt dieses gleichzeitig den CO-Reduktionskatalysator. Das von dem Kanal 15D abfließende Wasser wird über die Kanäle 48 und 50, das Durchflusssteuerventil V7 und den Kanal 53 zu dem Verdampfungsabschnitt 12 des Reformers geführt. Überschusswasser, das nicht zu dem Verdampfungsabschnitt 12 geführt wird, wird über den Strahler 32 und den Kanal 51 zu dem Wasserbehälter 7D rückgeführt. Wenn die Temperatur eines solchen Wassers größer als ein Sollwert wird, wird 35 durch Einschalten des Gebläses 32A ein forcierte Kühlung desselbigen bewerkstelligt.

Das in dem Methanolbehälter 7C gespeicherte Methanol wird unter Betätigung der Pumpe P7 zu dem Kanal 15E in dem zweiten Teil 16B des CO-Reduktionsabschnitts 16 geführt. An dem Kanal 15E wird das Methanol vorgewärmt und kühlt dieses gleichzeitig den CO-Reduktionskatalysator. Das von dem Kanal 15E abfließende Methanol wird über die Kanäle 44 und 46, das Durchflusssteuerventil V6 und den Kanal 52 zu dem Verdampfungsabschnitt 12 des Reformers gespeist. Das Überschussmethanol, das nicht zu dem Verdampfungsabschnitt 12 geführt wird, wird über den Strahler 32 und den Kanal 47 zu dem Methanolbehälter 7C rückgeführt. Im Fälle, dass die Temperatur des Methanols während einer Rückführbewegung einen Sollwert überschreitet, wird das Gebläse 31A eingeschaltet, wodurch eine forcierte Kühlung des Methanols erfolgt.

Somit werden der erste Teil 16A und der zweite Teil 16B des CO-Reduktionsabschnitts 16 durch das Wasser und das Methanol gekühlt, wobei jedes davon eine festgelegte 55 Durchflussrate und Temperatur hat, selbst wenn die Belastung des Systems variiert, was eine stabile Temperatursteuerung des Katalysators veranlasst, die die chemische Reaktion unabhängig von dem Betriebszustand einstellt, wodurch das reformierte Gas in stabiler Weise derart erzeugt 60 wird, dass das CO in dem reformierten Gas auf nicht mehr als 10 ppm reduziert wird.

Es ist anzumerken, dass anstelle der vorangegangenen Offenbarung das erste Teil 16A und das zweite Teil 16B des CO-Reduktionsabschnitt 16 jeweils durch das Wasser und 65 das, Methanol gekühlt werden können.

Die Erfindung ist somit anhand bestimmter Ausführungsbeispiele beschrieben, wobei jedoch verständlich sein soll, dass die Erfindung keinesfalls auf die Einzelheiten der veranschaulichten Strukturen beschränkt sein soll, sondern Änderungen und Abwandlungen bewerkstelligbar sind, ohne von dem Bereich der beigefügten Ansprüche abzuweichen.

Ein Reformer enthält einen Verdampfungsabschnitt 12 zum Verdampfen eines Rohmaterials, einen Reformierabschnitt 13 zur Erzeugung eines reformierten Gases, dessen Hauptelement Wasserstoff ist, aus dem Rohmaterial, einen CO-Reduktionsabschnitt 14 zum Reduzieren von in dem reformierten enthaltenem CO, einen Umlaufkanalabschnitt 200 mit einem Speicher 4 zum Speichern des Rohmaterials, eine Einspeiseeinrichtung P4 zum Einspeisen des Rohmaterials unter Druck und eine Kühleinrichtung 100 zum Kühlen des CO-Reduktionsabschnitts 14 sowie eine Zufuhreinrichtung 200 zum Zuführen des Rohmaterials zu dem Verdampfungsabschnitt 12, wobei die Zufuhreinrichtung einen Kanal 26, der sich von dem Umlaufkanalabschnitt 201 abzweigt und mit dem Verdampfungsabschnitt 12 verbunden ist, und eine in dem Kanal 26 vorgesehene Durchflusssteuereinrichtung V1 enthält.

#### Patentansprüche

#### 1. Reformer mit:

einem Verdampfungsabschnitt zum Verdampfen von Brennstoff aus der Wasserstoff-Familie und Wasser als Rohmaterialien;

einem Reformierabschnitt zum Erzeugen eines reformierten Gases, dessen Hauptelement Wasserstoff ist, aus den Rohmaterialien;

einem CO-Reduktionsabschnitt zum Reduzieren von CO, das in dem reformierten Gas enthalten ist;

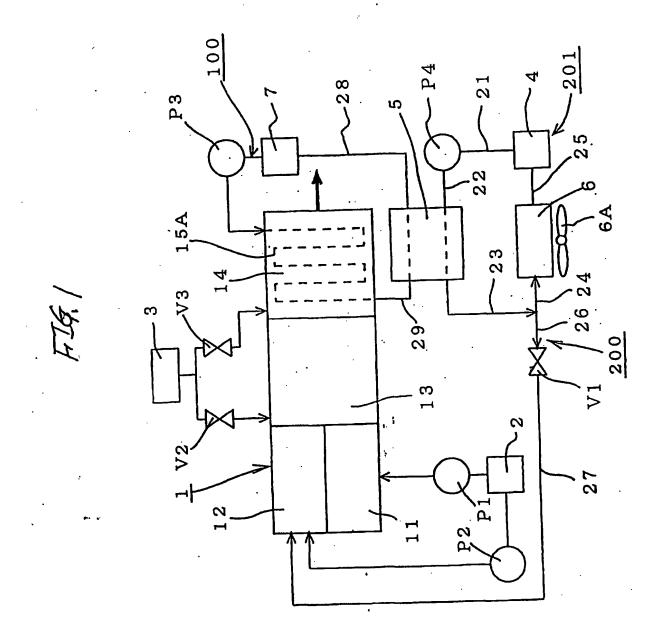
einem Umlaufkanalabschnitt, der eine Speichereinrichtung zum Speichern von Brennstoff aus der Wasserstoff-Familie, von Wasser oder eines Gemisches aus dem Brennstoff aus der Wasserstoff-Familie und Wasser, eine Einspeiseeinrichtung zum Einspeisen von einem der Rohmaterialien unter Druck, und eine Kühleinrichtung zum Abkühlen des CO-Reduktionsabschnitts enthält; und

einer Zufuhreinrichtung zum Zuführen der Rohmaterialien zu dem Verdampfungsabschnitt, wobei die Zufuhreinrichtung einen Kanal enthält, der von dem Umlaufkanalabschnitt abgezweigt ist und mit dem Verdampfungsabschnitt verbunden ist, und eine Durchflusssteuereinrichtung enthält, die in dem Kanal vorgesehen ist.

- 2. Reformer nach Anspruch 1, wobei die Kühleinrichtung an dem CO-Reduktionsabschnitt.
- 3. Reformer nach Anspruch 1, wobei die Kühleinrichtung ein Wärmetauscher ist, der einen Wärmetausch zwischen dem Umlaufkanalabschnitt und der Zufuhreinrichtung herstellt.
- 9. Reformer nach Anspruch 1, wobei das Kühlmittel in einer weiteren Einspeiseeinrichtung zum Einspeisen eines weiteren Rohmaterials enthalten ist, das in Umlaufweise arbeitet, um einen Wärmetausch mit der Einspeiseeinrichtung herzustellen.
- 5. Reformer nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Reformer in Beziehung steht mit einem Brennstoffzellenstapel.

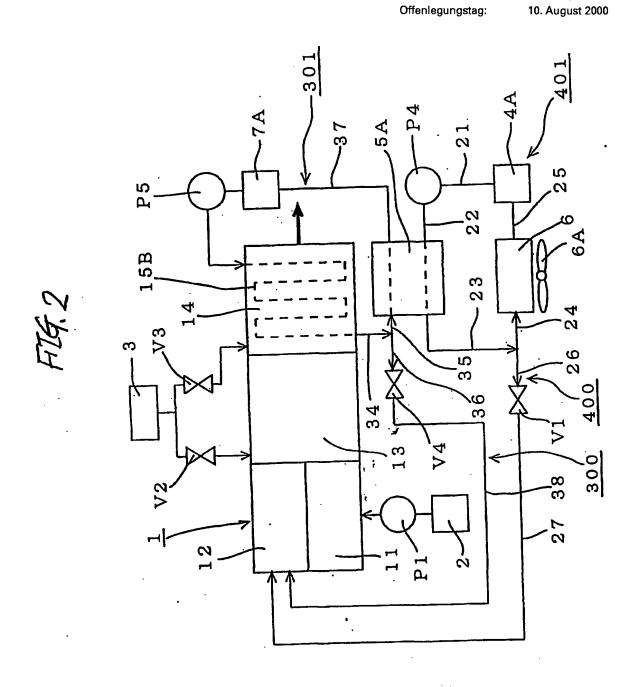
Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

Nummer: Int. Cl.<sup>7</sup>: Offenlegungstag: DE 199 61 482 A1 C 01 B 3/00 10. August 2000

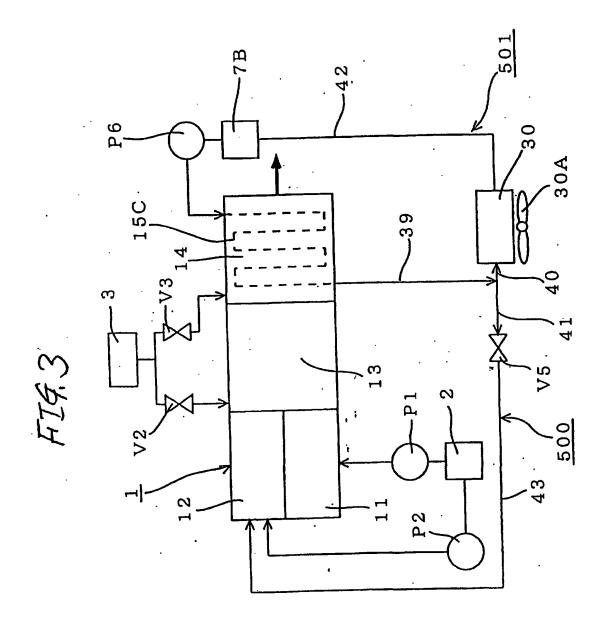


Nummer: Int. Cl.<sup>7</sup>:

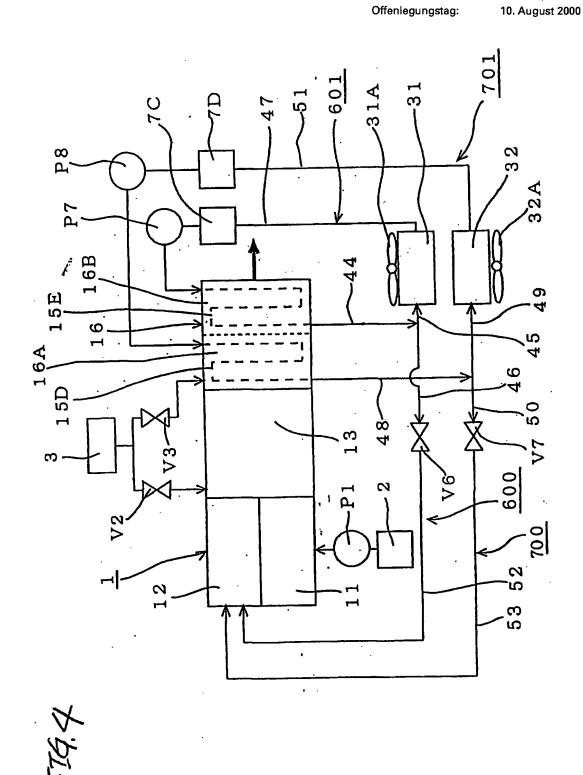
DE 199 61 482 A1 C 01 B 3/00



Nummer: Int. Cl.<sup>7</sup>: Offenlegungstag: **DE 199 61 482 A1 C 01 B 3/00**10. August 2000



Nummer: Int. Cl.<sup>7</sup>: DE 199 61 482 A1 C 01 B 3/00



002 032/817